



TITLE:

交流ポータログラフィーの研究(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

斎藤, 篤義

CITATION:

斎藤, 篤義. 交流ポータログラフィーの研究. 京都大学, 1962, 理学博士

ISSUE DATE:

1962-09-25

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/210962>

RIGHT:

氏 名	齋 藤 篤 義 さい とう あつ よし
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 2 5 号
学位授与の日付	昭 和 37 年 9 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	交 流 ポーラログラフイーの研究

(主 査)
 論文調査委員 教授 藤永太一郎 教授 小寺熊三郎 教授 大杉 治郎

論 文 内 容 の 要 旨

交流ポーラログラフイーとは通常のポーラログラフイーの直流電圧に正弦波交流電圧を重ねし、電解に基づく交流電流を直流加電圧に対して記録した曲線を解析する方法である。この記録方法には整流法と交流ブリッジ法の二法があり、従来交流ブリッジ法は電解セル容量の補償を行ないうる点で整流法に比してすぐれていると考えられていた。これに対して著者らは新たに整流法に使用しうる補償回路を巧みに創案し、これを使用すれば、交流ブリッジ法よりすぐれた結果を得ることができることを明らかにした。本論文ではこのセル容量およびセル抵抗補償回路を用いた交流ポーラログラフ装置についての基礎的検討を行なうとともに、種々電解質溶液における各種イオンの交流ポーラログラフ的挙動を系統的に検討したものである。

第1部では、この装置と方法を分析化学に応用する際に必要と考えられる諸条件を 1M 塩化アンモニウム-1Mアンモニア溶液中のカドミウムおよび亜鉛について検討している。

その結果、重量交流電圧は交流ポーラログラム波高と比例関係にあること、電解液温度についてはカドミウムが+1.5%、亜鉛が-0.85%の温度係数を示すこと、水銀だめの高さ、電極間距離は、ともに水銀滴表面積の大きさに関係し波高に影響を与えること、検量線の直線性および表面活性剤物質の波高に及ぼす影響はイオン種の電極反応の可逆性によって著しく異なること、溶存酸素は波高を減少させるが検量線の直線性および再現性には影響を与えないことなどを明らかにしている。補償回路の容量の影響は最適補償容量値まではほとんど波高の減少は起こらず、その際検量線の直線性が良好となることから、本装置の有用性を結論できるとしている。さらに本装置を用いて適当な補償用容量を選べば、 $4 \times 10^{-7} \text{M/l}$ のカドミウムイオンの検出が可能であることを確認している。

第2部では、直流ポーラログラフイーにおける拡散電流定数に相当するピーク電流定数を定義し、なお理論式から誘導したこの定数は水銀滴下電極特性に独立な値であることを広範な実験によって証明している。さらに交流ポーラログラムの波高の1/2の幅(半値幅)を測定することによって可逆系については還

元にあずかる電子数を求めることができることを明らかにしている。

ついで著者は 1N 塩酸溶液中における種々金属イオンについてのピーク電位、ピーク電流定数、半値幅を測定するとともに直流ポーラログラフ法の値との比較検討を行なっている。その結果 1N 塩酸溶液中ではヒ素、クロミウム (III) の電極反応は不可逆であって定量分析目的に不適當であるが、その他は可逆度の相違はあっても分析化学的に定量可能のピークを示すことを明らかにしている。

第 3 部では、1N の硫酸・硝酸・過塩素酸・リン酸溶液について各種金属イオンの交流ポーラログラムの定数を検討している。その結果、タリウムおよびカドミウムはすべての支持電解質、銅は過塩素酸を除く支持電解質、鉛は硫酸を除く支持電解質中で良好な可逆波を示すが、ビスマス、アンチモン(III)、インジウムは 1N 塩酸溶液中でのクロロ錯塩形成の場合と異なり、不可逆波を生じ、ピーク電流定数は著るしく小となること、殊にインジウムは上記支持電解質中ではアクオイオンを形成し、低濃度溶液を用いては全く交流波を示さないことを認めている。ウラニウム (VI) は過塩素酸中で 2 段波、硫酸・硝酸中では 1 段波となるが、ピーク電流定数は比較的小でありリン酸中では不可逆波であること、ヒ素 (III) は塩酸中と似た形であって、酸性溶液での定量は不可能であることなどを見出だしている。これらの事実より、1N 過塩素酸溶液中では多量銅、ビスマスおよびアンチモンなど不可逆電極反応物質中の鉛、タリウム、カドミウムの定量分析の可能性が、また 1N リン酸溶液中ではウラニウム、アンチモン、インジウム中の微量銅の定量の可能性が得られるなど分析化学的見地から貴重な基礎的資料を提供している。

第 4 部では、1N 塩化アンモニウム-1N アンモニアおよび水酸化ナトリウム溶液における各種イオンの交流ポーラログラフ的挙動を検討し、定量分析の可能性についての系統的知見を得ている。1N 塩化アンモニウム-1N アンモニア中で銅は 2 段の還元波を生じること $+2 \rightarrow +1$ への還元は適当な補償容量を使用し荷電電流を除去することによってはじめて交流波を認めうること、 $+1 \rightarrow 0$ への還元波とともに可逆波であること、カドミウム、タリウムがともにピーク電流定数の大きい可逆波を生じ、特にカドミウムはピーク電位近傍に生ずる他のイオンの交流波がないことから見て共存イオンの妨害なしに分析の可能であることなどが結論されている。ニッケル、コバルト、亜鉛は 2 電子還元でありながら半値幅が大きく不可逆波であることを示し、バナジウム (V) は 2 段の連続した交流波を生じついで $-0.34 \text{ V vs S.C.E.}$ の電位に再現性の悪いピークを生ずるが、これはバナジウム (V) イオンの電極表面への吸着に伴うテンサメトリ波だと考えている。

1N 苛性ソーダ中では銅は直流ポーラログラムの半波電位を中心に正および負の電位にピークのある連続 2 段波を生じることを見ており、一方鉛、タリウムが可逆波を生じるが、クロミウム (VI)、アンチモン (III) および亜鉛は半波電位より負電位にピークをもつ不可逆波を生じることを見出だしている。ヒ素 (III) およびバナジウム (V) は交流波が認められないとしている。これらの結果から銅の定量に適した支持電解質ではないが、鉛およびタリウムの分析および他のイオン共存下でのそれらの分析にはすぐれていると述べている。

参考論文その 1 では、 ^{90}Sr をその娘核種 ^{90}Y との放射平衡混合物より除去して無担体の ^{90}Y を採取するために水銀陰極電解法を適用した研究である。すなわちストロンチウムは水銀中にアマルガムを形成して溶解するが、イットリウムは加水分解をおこして水銀中にとけこまない事実を利用したものである。

その2は同様に水銀陰極電解法を ^{140}Ba - ^{140}La 放射平衡混合物に適用し、無担体 ^{140}La を分離したものである。

その3は交流ブリッジ方式の交流ポーラログラフの特徴であったセル容量の補償法を Breyer 整流方式の交流ポーラログラフ装置に付属させ得る簡単な回路を考案し速報したものである。

その4はその詳報であって、交流ポーラログラフにおけるセル容量およびセル抵抗の簡単な補償回路の構造および電子管回路の詳細について述べ、実例についてポーラログラムに及ぼす補償回路の抵抗および容量の効果を検討している。

その5は補償回路をつけた交流ポーラログラフ装置による分析の応用として、高純度インジウム金属中の微量鉛およびカドミウムの直接定量法を報告している。すなわち過塩素酸に溶解した高純度インジウム溶液について、直接交流ポーラログラムを記録することによって0.001%以上の鉛およびカドミウムを迅速に定量している。

その6は電流規正ポーラログラフにおける滴下電極の一滴の間の電位時間曲線を解析し、クロノポテンシオメトリの観点から分析化学への応用の可能性を塩酸中の鉛およびカドミウムイオンについて検討したものである。

その7では水銀滴下電極の電位時間曲線と定性定量の基礎について考察し、多量前放電物質中の微量後放電物質の定量検出に顕著にすぐれた効果があることを見出だしている。なおその際、滴下間隔の長い電極を用いた場合の定性定量の理論式を導入し、実験結果とよく一致することをたしかめたものであり、本法によって 10^{-3}M 鉛中の 10^{-5}M カドミウムおよび 10^{-4}M 鉛中の $2 \times 10^{-6}\text{M}$ カドミウムの検出定量が可能であることを示している。

論文審査の結果の要旨

交流ポーラログラフとは通常のポーラログラフの直流電圧に正弦波交流電圧を重ねし、電解に基づく交流電流を直流加電圧に対して記録した曲線を解析する方法である。この記録方法には整流法と交流ブリッジ法の二法があり、従来交流ブリッジ法は電解セル容量の補償を行ないうる点で整流法に比してすぐれていると考えられていた。これに対して著者らは新たに整流法に使用しうる補償回路を巧みに創案し、これを使用すれば、交流ブリッジ法よりすぐれた結果を得ることができることを明らかにした。本論文ではこのセル容量およびセル抵抗補償回路を用いた交流ポーラログラフ装置についての基礎的検討を行なうとともに、種々電解質溶液における各種イオンの交流ポーラログラフ的挙動を系統的に検討したものである。

第1部では、この装置と方法を分析化学に応用する際に必要と考えられる諸条件を1M塩化アンモニウム-1Mアンモニア溶液中のカドミウムおよび亜鉛について検討している。

その結果、重量交流電圧は交流ポーラログラム波高と比例関係にあること、電解液温度についてはカドミウムが+1.5%、亜鉛が-0.85%の温度係数を示すこと、水銀だめの高さ、電極間距離は、ともに水銀滴表面積の大きさに関係し波高に影響を与えること、検量線の直線性および表面活性剤物質の波高に及ぼす影響はイオン種の電極反応の可逆性によって著しく異なること、溶存酸素は波高を減少させるが検量線の直線性および再現性には影響を与えないことなどを明らかにしている。補償回路の容量の影響は最適

補償容量値まではほとんど波高の減少は起こらずその際検量線の直線性が良好となることから、本装置の有用性を論結できるとしている。さらに本装置を用いて、適当な補償容量を選べば、 $4 \times 10^{-7} \text{M/l}$ のカドミウムイオンの検出が可能であることを確認している。

第2部では、直流ポーラログラフにおける拡散電流定数に相当するピーク電流定数を定義し、なお理論式から誘導したこの定数は水銀滴下電極特性に独立な値であることを広範な実験によって証明している。さらに交流ポーラログラムの波高の $1/2$ の幅（半値幅）を測定することによって可逆系については還元にあずかる電子数を求めることができることを明らかにしている。

ついで著者は 1N 塩酸溶液中における種々金属イオンについてのピーク電位、ピーク電流定数、半値幅を測定するとともに直流ポーラログラフ法の値との比較検討を行なっている。その結果 1N 塩酸溶液中ではヒ素、クロミウム(III)の電極反応は不可逆であって定量分析目的に不適当であるが、その他は可逆度の相違はあっても分析化学的に定量可能なピークを示すことを明らかにしている。

第3部では、1N の硫酸・硝酸・過塩素酸・リン酸溶液について各種金属イオンの交流ポーラログラムの定数を検討している。その結果、タリウムおよびカドミウムはすべての支持電解質、銅は過塩素酸を除く支持電解質、鉛は硫酸を除く支持電解質中で良好な可逆波を示すが、ビスマス、アンチモン(III)、インジウムは 1N 塩酸溶液中でのクロロ錯塩形成の場合と異なり、不可逆波を生じ、ピーク電流定数は著しく小となること、殊にインジウムは上記支持電解質中ではアクオイオンを形成し、低濃度溶液を用いては全く交流波を示さないことを認めている。ウラニウム(VI)は過塩素酸中で2段波、硫酸・硝酸中では1段波となるが、ピーク電流定数は比較的小でありリン酸中では不可逆波であること、ヒ素(III)は塩酸中と似た形であって、酸性溶液での定量は不可能であることなどを見出だしている。これらの事実より、1N 過塩素酸溶液中では多量銅、ビスマスおよびアンチモンなど不可逆電極反応物質中の鉛、タリウム、カドミウムの定量分析の可能性が、また 1N リン酸溶液中ではウラニウム、アンチモン、インジウム中の微量銅の定量の可能性が得られるなど分析化学的見地から貴重な基礎的資料を提供している。

第4部では、1N 塩化アンモニウム-1N アンモニアおよび水酸化ナトリウム溶液における各種イオンの交流ポーラログラム的挙動を検討し、定量分析の可能性についての系統的知見を得ている。1N 塩化アンモニウム-1N アンモニア中で銅は2段の還元波を生じること $+2 \rightarrow +1$ への還元は適当な補償容量を使用し荷電電流を除去することによってはじめて交流波を認めうること、 $+1 \rightarrow 0$ への還元波とともに可逆波であること、カドミウム、タリウムがともにピーク電流定数の大きい可逆波を生じ、特にカドミウムはピーク電位近傍に生ずる他のイオンの交流波がないことから見て共存イオンの妨害なしに分析の可能であることなどが結論されている。ニッケル、コバルト、亜鉛は2電子還元でありながら半値幅が大きく不可逆波であることを示し、バナジウム(V)は2段の連続した交流波を生じついで -0.34V vs S.C.E. の電位に再現性の悪いピークを生ずるが、これはバナジウム(V)イオンの電極表面への吸着に伴うテンサメトリー波だと考えている。

1N 苛性ソーダ中では銅は直流ポーラログラムの半波電位を中心に正および負の電位にピークのある連続2段波を生じることを見ており、一方鉛、タリウムが可逆波を生じるが、クロミウム(VI)、アンチモン(III)および亜鉛は半波電位より負電位にピークをもつ不可逆波を生じることを見出だしている。ヒ素(III)

およびバナジウム(V)は交流波が認められないとしている。これらの結果から銅の定量に適した支持電解質ではないが、鉛およびタリウムの分析および他のイオン共存下でのそれらの分析にはすぐれていると述べている。

参考論文その1では、 ^{90}Sr をその娘核種 ^{90}Y との放射平衡混合物より除去して無担体の ^{90}Y を採取するために水銀陰極電解法を適用した研究である。すなわちストロンチウムは水銀中にアマルガムを形成して溶解するが、イットリウムは加水分解をおこして水銀中にとけこまない事実を利用したものである。

その2は同様に水銀陰極電解法を ^{140}Ba - ^{140}La 放射平衡混合物に適用し、無担体 ^{140}La を分離したものである。

その3は交流ブリッジ方式の交流ポーラログラフの特徴であったセル容量の補償法をBreyer整流方式の交流ポーラログラフ装置に付属させ得る簡単な回路を考案し速報したものである。

その4はその詳報であって、交流ポーラログラフにおけるセル容量およびセル抵抗の簡単な補償回路の構造および電子管回路の詳細について述べ、実例についてポーラログラムに及ぼす補償回路の抵抗および容量の効果を検討している。

その5は補償回路をつけた交流ポーラログラフ装置による分析の応用として、高純度インジウム金属中の微量鉛およびカドミウムの直接定量法を報告している。すなわち過塩素酸に溶解した高純度インジウム溶液について、直接交流ポーラログラムを記録することによって0.001%以上の鉛およびカドミウムを迅速に定量している。

その6は電流規正ポーラログラフにおける滴下電極の一滴の間の電位時間曲線を解析し、クロノポテンシオメトリの観点から分析化学への応用の可能性を塩酸中の鉛およびカドミウムイオンについて検討したものである。

その7では水銀滴下電極の電位時間曲線と定性定量の基礎について考察し、多量前放電物質中の微量後放電物質の定量検出に顕著にすぐれた効果があることを見出だしている。なおその際、滴下間隔の長い電極を用いた場合の定性定量の理論式を導入し、実験結果とよく一致することをたしかめたものであり、本法によって 10^{-3}M 鉛中の 10^{-5}M カドミウムおよび 10^{-4}M 鉛中の $2 \times 10^{-6}\text{M}$ カドミウムの検出定量が可能であることを示している。

要するに著者斎藤篤義は整流法による交流ポーラログラフに新しい容量補償回路を導入して、その感度を著るしく改善するとともに、本法による各種金属イオンの還元を基礎的かつ系統的に検討して、多くの重要な知見を与え、この分野に寄与するところが少なくない。

また主論文、参考論文を通じてこの分野に豊富な知識およびすぐれた研究能力をもっていることを認めることができる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。